

人工光合成に関する研究 I

～電子輸送と水の光分解(明反応)を中心に～

製品・機能評価課 寺澤孝志 機械電子研究所 角田龍則 ものづくり基盤技術課 山崎茂一

1. 緒言

起源を20億年前に遡る植物において、その機能である光合成は、太陽光をエネルギー源とし、水と二酸化炭素(CO₂)から酸素と糖を合成する。昨今、気候変動対策、エネルギー問題、持続可能な産業基盤づくり等を背景に、ミレニアム開発目標(2000)、持続可能な開発目標(SDGs, 2015)が叫ばれている。一方で、CO₂をエタノールに変換する技術が開発されつつある¹⁾。

本研究では、光合成を模した人工的なシステムを提案し、自然と調和した持続可能な合成システム(人工光合成)の開発を目的とし、光、水とCO₂から有機物を合成することを目標とした。図1に、光合成と人工光合成(破線)の対応、および研究項目①、②、③を示す。水の電気分解では、電極構成と酸化還元電位を、有機合成では、ITO-Cu-C₆₀触媒電極と合成法を、エネルギー変換では、有機薄膜太陽電池についてそれぞれ検討した。

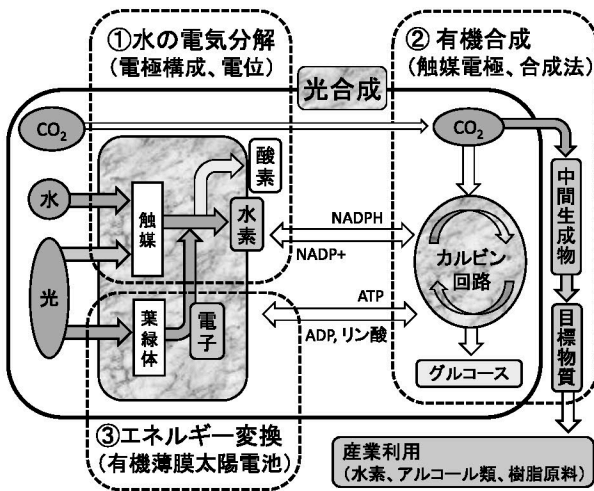


Fig. 1 Correspondence between photosynthesis and artificial-photosynthesis, and research items

2. 実験方法、実験結果および考察

2.1 電極材料、成膜法、膜厚

基板は、ガラス基板(#7740、50mm×50mm×1.1mm；コーニング)を用いた。ITO、Pt、Cuの成膜にはスパッタリング装置(SH250；アルバック)を、フラーレン C₆₀(C₆₀)の成膜には真空蒸着装置(高真空蒸着装置；アネルバ)を用いた。膜厚は、膜厚計(ペルトメータ；マール)で測定した。電極に用いる各材料の膜厚は、ITO [450nm]、Pt [450nm]、Cu [400nm]、C₆₀ [400nm]とし、各々の電極は、ガラス基

板上に順次材料を積層して作製した。

2.2 水の電気分解

水の電気分解用の電極は、Pt電極、Pt-Cu電極、Pt-C-C₆₀電極を作製した。水素発生の還元電位は、それぞれ -0.3、-0.5、-0.8 [V_{vs.Ag/AgCl}]程度であった。小さな水素過電圧で安定に水素を発生するPt電極と、有機薄膜太陽電池²⁾を用いて水素生成システムを構成できることは、光合成の明反応における電子輸送と水の光分解に相当し意義は大きい(図1 ①、③)。

2.3 電気化学的有機合成法

有機合成用の触媒電極は、ITO-Cu電極、ITO-Cu-C₆₀電極を作製した。ITO-Cu-C₆₀触媒電極の外観と構成を、図2(a)～(c)に示す。ITOは、透明電極で光触媒機能ももつが、電極の動作時の安定性と広い電位窓の機能を電気化学的な有機合成に活用する。Cuは、CO₂の還元を用いられる触媒であり、CO₂を一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH₄)、エチレン(C₂H₄)に変換できる。C₆₀は、直径が約1nmの球状分子であり、ナノ構造に由来する触媒機能がある。

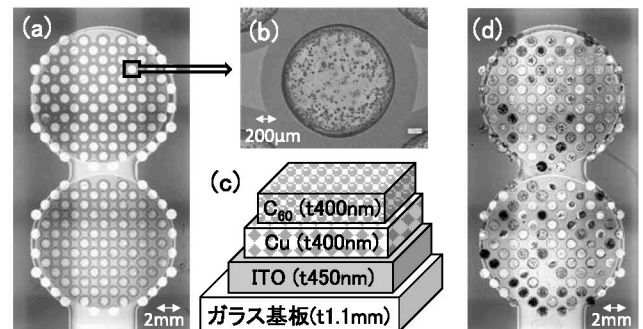


Fig. 2 Appearance and structure of ITO-Cu-C₆₀ catalyst electrode; (a) Initial appearance, (b) Enlarged image, (c) Structure, (d) Appearance after potentiostatic electrolysis

電気化学的な有機合成では、反応のエネルギーを電極の電位 E [V] で制御し、電流密度 J [A/cm²] で反応を評価する。サイクリックボルタンメトリーで、電極の電子の授受による酸化還元反応を調べ、目的とする電極反応を選び、定電位電解(PE)で目標物の合成を行う。電気化学測定は、3電極法(動作電極、基準電極、対電極)で行い、ポテンシオスタット/ガルバナスタット(1278A；ソーラトロン)を用いた。動作電極には、触媒電極(ITO-Cu、ITO-Cu-C₆₀)を用いた。基準電極(Ag/AgCl電極、HX-R6)、

対電極(Pt 電極、HX-C14)は北斗電工製を用いた。電解液は、0.2 [mol/L]の炭酸水 100 [ml]に、緩衝液(20×SSC ; Standard Saline Citrate buffer S8015 ; シグマ)を 2 [ml]加えたものを使用した。緩衝液は0.3 mol/L クエン酸ナトリウム、3 mol/L 塩化ナトリウムからなり、pHは7.0である。

CO₂を原料とし、CO₂の還元による有機物の合成(HCOOH、CH₄、C₂H₄、CH₃OH、C₂H₅OH など)を目標とするため、触媒電極を用いてサイクリックボルタモグラムの測定した。電位Eを0から-1.2 V(vs. Ag/AgCl)まで掃引したときの結果を、図3に示す。-0.65Vから還元電流が流れ始め、ITO-Cu電極では-0.85V、ITO-Cu-C₆₀電極では-0.8Vに水素と違うと考えられる還元反応が見られた。

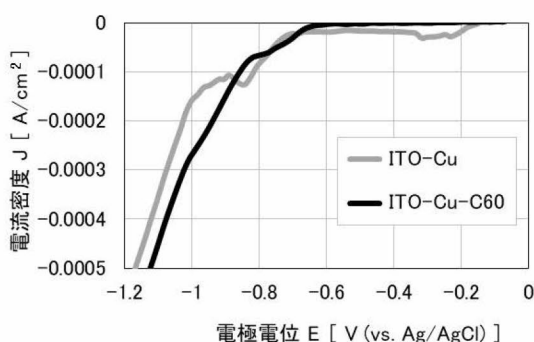


Fig. 3 Cyclic voltammogram swept on reducing side

次いで、これらの反応を選択的に継続させるために、-0.8Vでの定電位電解を1,000秒行った。電解時の電流密度は、ITO-Cuで30 [μ A/cm²]、ITO-Cu-C₆₀で50 [μ A/cm²]程度であった。合成後の電極の外観を、図2(d)に示す。

2.4 CO₂の還元による有機合成

ガスクロマトグラフ(GC-2010 ; 島津製作所)を用いて、有機物を確認した。カラム(DB-624 ; アジレントテクノロジー)を用い、PE後の電解液を、80°Cに加熱、気化した成分を分析した。結果を、図4に示す。3つのピーク(2.4、2.8、4.8min)が見られ、それぞれアセトアルデヒド(CH₃CHO)、メタノール(CH₃OH)、ジクロロエチレン(C₂H₂Cl₂)に帰属された。Clは緩衝液由来である。4.8minのピークから、C₆₀の被覆がC₂H₂Cl₂の生成を抑制してお

キーワード：人工光合成、CO₂の還元、ITO-Cu-C₆₀触媒電極、有機薄膜太陽電池

り、エタノール(C₂H₅OH)の合成を、C₂H₄の水和反応とするなら、示唆に富むものである。

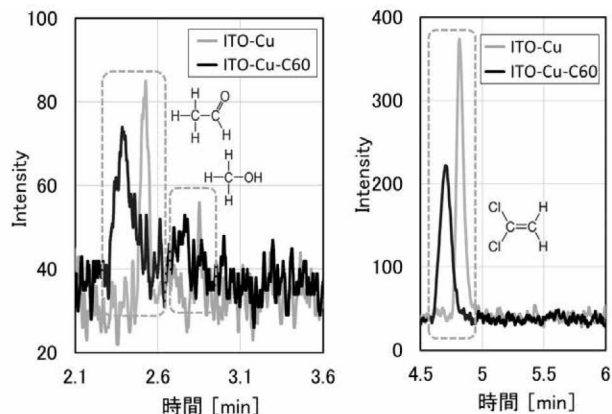


Fig. 4 Gas chromatography of electrolyte solution after potentiostatic electrolysis

2.5 有機薄膜太陽電池モジュール

有機薄膜太陽電池(OPV)のモジュール化を行った結果、電流には大面積化と並列接続が、起電力には直列接続が有効であった。起電力は0.8V程度を得ており、CO₂の還元による有機合成に必要な起電力に目処がたった。図5にOPVモジュールの外観を示す。

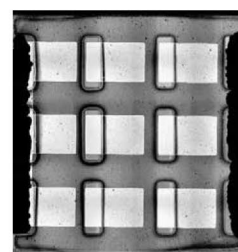


Fig. 5 OPV module

3. 結言

CO₂を原料にITO-Cu-C₆₀触媒電極を用い電解合成を行ったところ、セトアルデヒド等の有機物を確認した。触媒電極とOPVで有機合成システムを構成できることは、光合成の暗反応である有機物の合成にはほど遠いが、持続可能な合成システムの観点からは意義は大きい。

参考文献

- 1) Yang Song, et al., *Chemistry Select* 2016, 1, 6055-6061.
- 2) 富山県産業技術研究開発センター研究報告 34, 78-79 (2020)

Research on Artificial Photosynthesis I ~Focusing on production of organic matter by electrosynthesis~

Product and Function Evaluating Section; Takashi TERASAWA,
Machinery & Electronics Research Institute; Tatsunori KAKUDA,
Core Manufacturing Technology Section; Shigekazu YAMAZAKI

Electrosynthesis was carried out using an ITO-Cu-C₆₀ catalytic electrode with the goal of photosynthesis of synthesizing organic substances from light, water and CO₂, and as a result, acetaldehyde, methanol and the like were obtained.